



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08B 37/00, 31/12, C11D 3/37, B22C 1/00, C04B 24/10	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 95/02614 (43) Date de publication internationale: 26 janvier 1995 (26.01.95)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR94/00882 (22) Date de dépôt international: 13 juillet 1994 (13.07.94) (30) Données relatives à la priorité: 93/08770 16 juillet 1993 (16.07.93) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ROQUETTE FRERES [FR/FR]; F-62136 Lestrem (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): FUERTES, Patrick [FR/FR]; 2, avenue Kennedy, F-59130 Lambersart (FR). LABERGERIE, Erik [FR/FR]; 75, rue de Dunkerque, F- 59280 Armentières (FR). (74) Mandataires: BOULINGUIEZ, Didier etc.; Cabinet Plasser- aud, 84, rue d'Amsterdam, F-75440 Paris Cédex 09 (FR).	(81) Etats désignés: CA, FI, JP, NO, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée Avec rapport de recherche internationale.	
(54) Title: METHOD FOR CARBOXYALKYLATION MODIFICATION OF POLYSACCHARIDE DERIVATIVES, CARBOXYALKY- LATED POLYSACCHARIDE DERIVATIVES SO OBTAINED AND USE THEREOF (54) Titre: PROCEDE DE MODIFICATION, PAR CARBOXYALKYLATION, DE DERIVES DE POLYSACCHARIDES, DERIVES DE POLYSACCHARIDES CARBOXYALKYLES AINSI OBTENUS ET LEURS UTILISATIONS (57) Abstract Method for the modification of a polysaccharide derivative characterized in that at least one polysaccharide derivative is subjected to a carboxyalkylation phase. The polysaccharide has; either a DE (dextrose equivalent) less than approximately 5, preferably at most equal to approximately 3, or a DE at least equal to approximately 5, said polysaccharide derivative having undergone hydrogenation before the carboxyalkylation phase. (57) Abrégé L'invention a pour objet un procédé de modification d'un dérivé de polysaccharide caractérisé par le fait que l'on soumet à une étape de carboxyalkylation au moins un dérivé de polysaccharide présentant: soit un DE (dextrose équivalent) inférieur à environ 5, de préférence au plus égal à environ 3, soit un DE au moins égal à environ 5, ledit dérivé de polysaccharide ayant alors été hydrogéné avant ladite étape de carboxyalkylation.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Gambie	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brazil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

PROCEDE DE MODIFICATION, PAR CARBOXYALKYLATION, DE DERIVES
DE POLYSACCHARIDES. DERIVES DE POLYSACCHARIDES
CARBOXYALKYLES AINSI OBTENUS ET LEURS UTILISATIONS

5

La présente invention a pour objet un nouveau procédé de modification, par carboxyalkylation, de dérivés de polysaccharides. Elle vise les dérivés de polysaccharides carboxyalkylés obtenus directement selon ce procédé, 10 lesquels sont de nouveaux produits industriels, ainsi que leurs applications industrielles, en particulier dans les domaines de la détergence, des liants hydrauliques, de la fonderie, des adhésifs, des peintures et du textile.

Au sens de la présente invention on entend notamment 15 par "polysaccharides" et ce, sans que cette liste ne soit limitative, les produits choisis dans le groupe comprenant les amidons et autres polymères de glucose ou polyglucanes tels que, par exemple ceux communément appelés "polydextroses", les cyclodextrines (y compris leurs 20 polymères), les celluloses et hémicelluloses, les polymères de fructose ou polyfructanes tels que par exemple l'inuline, les polymères du xylose ou polyxylanes et les mélanges quelconques d'au moins deux quelconques desdits produits.

Par "dérivés de polysaccharides" on entend plus 25 particulièrement les produits issus, directement ou non, de l'hydrolyse plus ou moins poussée, par voie acide et/ou enzymatique et/ou thermique, des polysaccharides susmentionnés tels que, par exemple, les hydrolysats d'amidons, ceux-ci pouvant alors présenter un Dextrose 30 Equivalent (DE) d'environ 0,05 à environ 90, en particulier d'environ 0,05 à environ 60, les tri-, oligosaccharides et saccharides de poids moléculaires supérieurs, ceux-ci pouvant être purifiés, totalement ou non, à partir des hydrolysats d'amidons susmentionnés, les dextrines, les 35 cyclodextrines hydrolysées, les sirops d'inuline et les mélanges quelconques d'au moins deux quelconques desdits

produits d'hydrolyse. Ces dérivés de polysaccharides peuvent également consister en des polydextroses ou de l'inuline pas ou non significativement hydrolysés. Les oligosaccharides et saccharides de poids moléculaires supérieurs, purifiés ou
5 contenus dans des hydrolysats d'amidon, peuvent notamment consister en des oligomères du maltose (disaccharide) comprenant de deux (maltotétraose) à cinq (maltodécaose) unités de maltose ou des polymères du maltose comprenant de six à dix unités de maltose.

10 Il est très largement connu de l'homme de l'art que le "Dextrose Equivalent" (DE) d'un dérivé de polysaccharide tel qu'un hydrolysats d'amidon correspond au nombre de grammes de sucres réducteurs exprimé en Dextrose (glucose pur) pour 100 g de matière sèche dudit dérivé.

15 A titre d'exemple :

- une solution de glucose pur présente, quelle que soit sa concentration, un DE de 100,

- une solution de maltose, présente un DE d'environ 50,

20 - une solution de maltotriose, présente un DE d'environ 33, etc...

Il est clair également pour l'homme de l'art qu'un dérivé de polysaccharide tel qu'un hydrolysats d'amidon, ce dernier pouvant éventuellement être modifié chimiquement (y compris par carboxyméthylation), peut être caractérisé par son spectre glucidique, à savoir par sa concentration respective en chacun des saccharides (éventuellement modifiés chimiquement) le composant, lesdits saccharides pouvant présenter un Degré de polymérisation (DP) de 1 (glucose), de 2 (maltose), de 3 (maltotriose) ou bien
25 évidemment, un DP supérieur à ces valeurs, ce qui est le cas, notamment, des produits appelés communément "oligosaccharides", ceux-ci regroupant les saccharides de DP4 à DP10 inclus, ou des saccharides de poids moléculaire supérieur dont le DP est supérieur à 10, notamment compris
35 entre 11 et 20 inclus.

Par "carboxyalkylation" au sens de la présente invention, on entend notamment sans que cette liste soit limitative, toute modification chimique apte à remplacer tout ou partie des groupements hydroxyliques O-H de dérivés de polysaccharides par des groupements de type O-(CH₂)_n-COOH, de type O-(CH₂)_n-COOX, de type O-CH-COOH-(CH₂)_m-COOH ou de type O-CH-COOH-(CH₂)_m-COOX dans lesquels :

- n est égal à zéro (réaction de cyanuration) ou supérieur, de préférence compris entre 1 (réaction de carboxyméthylation) et 4 (réaction de carboxybutylation) et tout préférentiellement égal à 1 (carboxyméthylation) ou 2 (réaction de carboxyéthylation ou réaction de cyanoéthylation)

- m est supérieur à zéro et notamment égal à 1 (carboxyalkylation par mise en oeuvre d'acide chloromalonique par exemple),

- X est un cation, de préférence monovalent, choisi notamment dans le groupe comprenant le sodium, le potassium et le lithium, en particulier le sodium et le potassium, le sodium étant généralement préféré.

De façon particulièrement avantageuse, la carboxyalkylation consiste en une réaction de carboxyméthylation au moyen d'acide monochloracétique ou de l'un de ses sels, en particulier de monochloracétate de sodium.

La préparation de produits carboxyalkylés, en particulier carboxyméthylés, a déjà été largement présentée dans l'art antérieur.

La demande de brevet français FR 70.18091 décrit ainsi (cf exemples 8 à 10 de ladite demande) la carboxyméthylation d'hydrolysats d'amidon présentant des DE relativement élevés (respectivement de 35, 60 et 45) mais qui sont, avant carboxyméthylation, soumis à une étape d'oxydation et ce, par mise en oeuvre d'oxygène en milieu très fortement alcalin.

Cette étape préalable d'oxydation en milieu très

alcalin a pour conséquence directe de "sur-hydrolyser" l'hydrolysat d'amidon originel et notamment d'en modifier très sensiblement les propriétés intrinsèques (spectre glucidique, viscosité notamment). Il y a globalement, en particulier, augmentation significative du nombre de saccharides de faibles DP (DP1 et DP2 surtout), et persistance d'extrémités réductrices dans le produit résultant, lequel présente une très forte coloration, à savoir une coloration brune très prononcée.

Il y a, de façon concomitante, formation significative de petites molécules contenant, en particulier, de 2 à 4 atomes de carbone et présentant, en général, un caractère acide (acides oxalique, tartronique, tartrique, glycolique, glycérique, etc...).

Cette étape préalable d'oxydation en milieu fortement alcalin, de par l'augmentation susmentionnée de molécules de faible poids moléculaire et persistance de fonctions réductrices, a pour conséquence de consommer "inutilement" de l'agent alcalin, en particulier de la soude, nécessaire à l'étape subséquente de carboxyméthylation, le rendement de ladite étape en étant d'autant diminué.

La lecture de ce brevet français FR 70.18091, de manière générale, n'incite aucunement l'homme de l'art à vouloir préparer des hydrolysats d'amidons qui soient uniquement carboxyméthylés, c'est à dire qui ne soient pas également oxydés, en particulier oxydés en présence d'excès d'agent alcalin avant carboxyméthylation.

La demande de brevet français FR 72.35337 décrit la carboxyméthylation de produits issus de la décomposition très poussée de l'amidon.

Les produits de décomposition devant être carboxyméthylés sont notamment obtenus par mise en œuvre de lessive de soude, de solution alcaline d'hypochlorite, d'acide chlorhydrique, d'eau oxygénée ou autres agents de dégradation et présentent une viscosité extrêmement faible.

Ce document semble aller encore plus loin que la demande de brevet FR 70.18091 susmentionnée dans la voie d'une décomposition très poussée de l'amidon avant carboxyméthylation et les griefs formulés précédemment sur les enseignements de ladite demande FR 70.18091 sont d'autant plus valables en ce qui concerne la présente demande FR 72.35337.

Le brevet français FR 72.12186 décrit la préparation de produits carboxyalkylés très particuliers telle que la cyanuration de polysaccharides fortement oxydés, de préparation délicate et complexe (amidons dégradés dits "dialdéhydriques oxydés"), ou la carboxyméthylation et/ou cyanoéthylation de monosaccharides hydrogénés purifiés (sorbitol, xylitol).

La demande de brevet français FR 74.18976 décrit la carboxyméthylation de molécules purifiées de faible poids moléculaire, à savoir de polyols en C2-C6 tels que l'erythritol, le sorbitol, le mannitol ou le xylitol ou d'acides organiques en C3-C6 tels que les acides gluconique ou tartronique.

La demande de brevet japonais JP 51.149223 décrit la carboxyméthylation de monosaccharides purifiés non hydrogénés (glucose, mannose, fructose) ou disaccharides purifiés non hydrogénés (saccharose, maltose) en présence d'un solvant (éthylène ou propylène glycols ou leurs polymères de bas poids moléculaires), solvant qu'il convient ensuite d'éliminer.

Il résulte de l'art antérieur tel que rappelé ci-avant que les produits carboxyalkylés mis jusqu'à ce jour à la disposition de l'homme de l'art consistaient principalement en des produits issus de la carboxyméthylation,

- soit d'hydrolysats d'amidon de DE élevés (pouvant notamment atteindre une valeur de 60), préalablement oxydés en présence d'un fort excès d'agent alcalin (brevet FR 70.18091),

- soit d'amidons suroxydés, et donc dégradés, de type "amidons dialdéhydriques oxydés" (brevet FR 72.12186),

5 - soit d'amidons très fortement décomposés, les produits résultant présentant une viscosité remarquablement faible (brevet FR 72.35337),

10 - soit de molécules préalablement purifiées, et donc bien individualisées, de faible poids moléculaire, à savoir de mono ou disaccharides, ces derniers pouvant (brevet FR 72.12186) ou non (brevet JP 51.149223) être hydrogénés, étant rappelé que des molécules de faible poids moléculaire sont généralement peu compatibles avec une bonne aptitude au stockage sous forme poudre.

15 En outre, l'ensemble des documents de l'art antérieur tels que susmentionnés, lesquels ont été publiés au cours des années 70, envisageaient généralement lesdits produits carboxyalkylés exclusivement comme des agents de séquestration ou de complexation des métaux, notamment du calcium, et comme "builders" dans des compositions détergentes.

20 Il résulte de ce qui précède qu'il n'existait pas jusqu'à ce jour de moyen d'obtention de produits carboxyalkylés, en particulier carboxyméthylés, qui simultanément :

25 - soit simple à mettre en oeuvre et présente un bon rendement de carboxyalkylation,

- préserve les qualités intrinsèques des produits devant subir l'étape de carboxyalkylation, en particulier leurs spectres glucidiques et leurs viscosités,

30 - s'affranchise d'une quelconque étape préalable obligatoire d'oxydation, en particulier d'oxydation par l'oxygène en milieu fortement alcalin, des produits devant subir l'étape de carboxyalkylation,

35 - soit applicable à la carboxyalkylation d'une vaste gamme de produits, y compris, par exemple, de trisaccharides, d'oligosaccharides ou de saccharides de DP supérieurs, éventuellement purifiés, ou de tout mélange en

contenant, lesdits produits pouvant notamment présenter des spectres glucidiques et viscosités très variés,

- donne lieu à des produits carboxyalkylés présentant de larges domaines d'application industrielle,
- 5 - donne lieu à des produits carboxyalkylés présentant une bonne efficacité en détergence,
- donne lieu à des produits carboxyalkylés présentant des caractéristiques physiques améliorées, et notamment au niveau de leur aptitude au stockage sous forme
- 10 poudre et, accessoirement, au niveau de leur coloration.

Le mérite de la Société Demanderesse est d'avoir trouvé, après de nombreuses recherches, qu'un tel moyen pouvait consister en la modification, par carboxyalkylation, de dérivés de polysaccharides particulièrement sélectionnés

15 à savoir soit des dérivés de polysaccharides présentant un DE inférieur à environ 5, soit des dérivés de polysaccharides présentant un DE au moins égal à environ 5 et ayant été hydrogénés avant carboxyalkylation.

La présente invention a donc notamment pour objet un procédé de modification d'un dérivé de polysaccharide, caractérisé par le fait que l'on soumet à une étape de carboxyalkylation au moins un dérivé de polysaccharide présentant :

20

- soit un DE inférieur à environ 5, de préférence au
- 25 plus égal à environ 3,
- soit un DE au moins égal à environ 5 et ayant été hydrogéné avant la dite étape de carboxyalkylation.

Comme indiqué ci-dessus, de façon particulièrement avantageuse, l'étape de carboxyalkylation est une étape de carboxyméthylation, de carboxyéthylation ou de

30 cyanoéthylation, de préférence une étape de carboxyméthylation, notamment mettant en oeuvre l'acide monochloracétique ou l'un de ses sels, en particulier le monochloracétate de sodium.

35 L'étape d'hydrogénation à laquelle on soumet obligatoirement le dérivé de polysaccharide présentant un DE

au moins égal à environ 5 et, éventuellement, le dérivé de polysaccharide présentant un DE inférieur à environ 5, met en oeuvre, en continu ou discontinu, au moins un catalyseur choisi dans les groupes IB, IIB, IVB, VI, VII et VIII du tableau périodique et notamment dans le groupe comprenant le nickel, le platine, le palladium, le cobalt, le molybdène et les combinaisons de ces métaux.

On fera tout particulièrement appel aux techniques d'hydrogénation utilisant, fixé ou non sur un support inerte, du nickel de Raney comme catalyseur et ce, en présence ou non d'une source additionnelle d'hydrogène.

Selon une autre variante dudit procédé, laquelle ne sera généralement pas préférée, l'étape d'hydrogénation met en oeuvre, en l'absence de catalyseur d'hydrogénation, des sources d'hydrogène autres que le gaz hydrogène, par exemple des borohydrures de métaux alcalins comme le borohydrure de sodium.

Le dérivé de polysaccharide devant ou non être hydrogéné puis ultérieurement carboxyalkylé conformément à l'invention peut, comme indiqué ci-avant, être avantageusement choisi dans le groupe comprenant les hydrolysats d'amidons présentant un Dextrose Equivalent (DE) d'environ 0,05 à environ 90, et notamment d'environ 0,05 à environ 60, les trisaccharides, les oligosaccharides ou saccharides de DP supérieurs, l'ensemble de ces saccharides pouvant être purifiés, totalement ou non, à partir des hydrolysats d'amidons susmentionnés, les dextrines, les cyclodextrines hydrolysées, les polydextroses, l'inuline, les hydrolysats de polydextroses, les hydrolysats d'inuline et les mélanges quelconques d'au moins deux quelconques desdits dérivés.

Le dérivé de polysaccharide, notamment l'hydrolysats d'amidon, de DE inférieur à environ 5 devant être carboxyalkylé, en particulier carboxyméthylé, (sans obligation aucune d'étape préalable d'hydrogénation) peut notamment présenter un DE d'environ 0,05 à environ 3.

Il peut s'agir, par exemple, du produit commercialisé par la Société Demanderesse sous l'appellation GLUCIDEX[®] 2 ou d'amidons encore plus faiblement hydrolysés. La carboxyalkylation de tels dérivés de polysaccharides donne lieu à des produits industriels nouveaux dont la préparation est simple et peu coûteuse du fait de l'absence de toute étape préalable obligatoire d'hydrogénation ou d'autre nature (oxydation par exemple), avant carboxyalkylation. De tels produits peuvent également être solubilisés à froid, ce qui n'est pas toujours le cas des dérivés de polysaccharides (non carboxyalkylés) dont ils sont issus.

En outre, ces produits carboxyalkylés permettent, notamment en regard de produits carboxyalkylés issus de dérivés de polysaccharides présentant un DE très légèrement supérieur à 5 (cas du GLUCIDEX[®] 6 par exemple), d'obtenir des rendements de fixation en agent de carboxyalkylation significativement améliorés.

La Société Demanderesse a par ailleurs observé que de tels nouveaux produits, solubles à froid (20°C), pouvaient d'ailleurs également résulter de la carboxyalkylation de polysaccharides, notamment d'amidons, puis de l'hydrolyse dans des conditions très douces, en particulier par voie acide et/ou enzymatique, des polysaccharides carboxyalkylés obtenus.

Il est certes connu, de par le brevet US 3,652,542, la préparation d'amidons éthérifiés, y compris carboxyméthylés, dits "dépolymérisés".

Cependant, ces produits se présentent obligatoirement sous forme entièrement granulaire et sont, en fait, non substantiellement hydrolysés.

De tels produits, dont l'application spécifiquement recherchée est la compatibilité avec des solutions aqueuses d'alcool polyvinylique (PVA), sont très faiblement éthérifiés et, en tout cas, absolument pas solubles dans l'eau froide. Ces produits, récupérés sur filtre, doivent

être lavés en vue d'être substantiellement exempts de tout sel inorganique.

Ce procédé de préparation est donc complexe et ce d'autant plus qu'une étape complémentaire, par exemple un
5 traitement thermique à environ 90°C (190-200°F - cf. exemple 5 du brevet US 3,652,542), est nécessaire pour réellement hydrolyser et pour solubiliser ces produits.

En suite de quoi la présente invention a également pour objet un procédé de modification d'un polysaccharide en
10 vue d'obtenir un dérivé de polysaccharide carboxyalkylé, caractérisé par le fait que l'on soumet ledit polysaccharide, de préférence un amidon, à une étape de carboxyalkylation puis à une étape ultérieure d'hydrolyse, en particulier par voie acide et/ou enzymatique, et ce, de
15 telle manière que le produit résultant ne se présente pas sous forme essentiellement granulaire.

D'autres avantages des produits carboxyalkylés, en particulier carboxyméthylés, selon l'invention, seront mentionnés au niveau des exemples décrits ci-après (degré de
20 blancheur - cf exemple 4, reprise en eau/aspect sous forme poudre - cf exemple 5, etc...). En suite de quoi, de tels produits carboxyalkylés (non obligatoirement hydrogénés) tels que sélectionnés sont donc à la fois nouveaux et inventifs.

25 Ils peuvent présenter, notamment, une viscosité dynamique à 10 % de matière sèche (M.S.) et à 20°C (viscosité dont la mesure sera explicitée ci-après au niveau des exemples), d'environ 3 à environ 30 centipoises, de préférence d'environ 5 à environ 25 centipoises.

30 Selon une variante du procédé conforme à l'invention le dérivé de polysaccharide, en particulier l'hydrolysats d'amidon, devant être hydrogéné avant carboxyalkylation présente un DE d'environ 5 à environ 40, notamment d'environ 5 à environ 25 tels que, par exemple, les produits
35 commercialisés par la Société Demanderesse sous les appellations GLUCIDEX® 6, 6B, 9 et 12, lesquels présentent

généralement un DE au plus égal à 15 environ.

Selon une autre variante dudit procédé, le dérivé de polysaccharide devant être hydrogéné avant carboxyalkylation présente également une viscosité dynamique à 10 % de M.S. et
5 à 20°C, au plus égale à environ 12 centipoises, se situant de préférence entre environ 1 et environ 8 et notamment entre environ 1,30 et environ 7,80 centipoises.

De préférence, l'hydrolysate d'amidon utilisable en tant que dérivé de polysaccharide selon l'invention, lequel
10 peut ou non être par la suite hydrogéné, présente une teneur globale en glucose + maltose inférieure à environ 30 %, de préférence inférieure à environ 10 % et encore plus préférentiellement inférieure à environ 4 % en poids, exprimée en sec/sec.

Ledit hydrolysate d'amidon peut également présenter avantageusement une teneur en glucose inférieure à environ
15 15 %, de préférence inférieure à 4 % et notamment inférieure à 2 % en poids, exprimée en sec/sec.

Par le terme "amidon" on entend au sens de la présente invention, notamment, tous types d'amidons, quelle
20 qu'en soit l'origine, natifs ou modifiés par voie physique, par exemple modifiés par traitement aux micro-ondes ou ultrasons, par cuisson-extrusion, par gélatinisation sur tambour ou compactage.

Lorsque l'on fait appel à un amidon natif, celui-ci est notamment choisi dans le groupe comprenant les amidons natifs, naturels ou hybrides, provenant du maïs, du maïs à
25 haute teneur en amylopectine (amidon waxy), du maïs à haute teneur en amylose, du blé, du riz, du pois, de la pomme de terre, du manioc, les coupes ou fractions qui peuvent en
30 être faites ou obtenues et les mélanges quelconques d'au moins deux quelconques des produits susmentionnés. L'amidon peut notamment provenir du maïs, du maïs à haute teneur en amylopectine, du blé, ou de la pomme de terre.

Selon une variante du procédé selon l'invention, on
35 met en oeuvre, en vue de la carboxyalkylation, et notamment

de la carboxyméthylation, du dérivé de polysaccharide (devant ou non être hydrogéné), un nombre de mole(s) d'agent de carboxyalkylation, en particulier de monochloracétate de sodium, exprimé par rapport à 100 g sec dudit dérivé de polysaccharide, se situant entre environ 0,005 et environ 3,0, de préférence entre environ 0,05 et environ 2,3 et encore plus préférentiellement entre environ 0,10 et environ 1,0.

Selon une autre variante dudit procédé selon l'invention, celui-ci comporte, ultérieurement à l'étape proprement dite de carboxyalkylation, en particulier de carboxyméthylation, au moins une étape mettant en oeuvre tout moyen apte à éliminer, au moins partiellement, les chlorures tels que le chlorure de sodium, éventuellement présents dans le milieu réactionnel. De tels moyens peuvent notamment consister en toute technique actuelle ou future de chromatographie, en particulier d'exclusion d'ions et/ou de dialyse.

Il est remarquable de noter, comme cela sera exemplifié par ailleurs, que le procédé selon l'invention permet de préserver beaucoup mieux les qualités intrinsèques (spectre glucidique et/ou viscosité notamment) des dérivés de polysaccharides devant être carboxyalkylés, notamment en regard :

- d'un procédé de carboxyméthylation tel que décrit dans le brevet FR 70.18091 susmentionné, lequel procédé prévoit une étape d'oxydation en milieu fortement alcalin, préalablement à l'étape proprement dite de carboxyméthylation,

- d'un procédé de carboxyalkylation d'un dérivé de polysaccharide présentant un DE au moins égal à 5, ne prévoyant pas d'étape d'hydrogénation préalablement à l'étape proprement dite de carboxyalkylation.

A ce titre, la Société Demanderesse a notamment observé, que de façon surprenante et inattendue, l'étape préalable d'hydrogénation prévue selon l'invention pour les

dérivés de polysaccharides ayant un DE au moins égal à 5 environ, ne modifiait pas significativement la viscosité dynamique, non seulement des dérivés de polysaccharides devant subir l'étape ultérieure de carboxyalkylation mais encore celle des dérivés de polysaccharides ayant subi ladite étape ultérieure de carboxyalkylation alors que, d'un autre côté, la carboxyalkylation de dérivés de polysaccharides de DE au moins égal à environ 5, sans étape préalable d'hydrogénation, provoquait une baisse substantielle de la viscosité dynamique des produits carboxyalkylés ainsi obtenus, à savoir des produits carboxyalkylés non hydrogénés ainsi qu'une variation de leur spectre glucidique et notamment l'apparition significative de molécules de faibles poids moléculaires.

Il découle, entre autres, de ce qui précède que la présente invention a également pour objet un nouveau dérivé de polysaccharide carboxyalkylé, en particulier carboxyméthylé, caractérisé par le fait qu'il est hydrogéné.

Ledit dérivé peut, et ce sans que cette liste ne soit la moins limitative, être notamment choisi dans le groupe comprenant les dérivés de polysaccharides hydrogénés carboxyméthylés, les dérivés de polysaccharides hydrogénés carboxyéthylés ou cyanoéthylés, les dérivés de polysaccharides hydrogénés carboxyméthylés étant tout particulièrement préférés.

D'une manière particulièrement avantageuse ledit dérivé consiste en un hydrolysate d'amidon hydrogéné carboxyalkylé, en particulier carboxyméthylé, carboxyéthylé ou cyanoéthylé, et notamment carboxyméthylé, étant entendu que ledit hydrolysate d'amidon peut être substitué par l'un et/ou l'autre des dérivés de polysaccharides mentionnés ci-avant. Ledit hydrolysate d'amidon hydrogéné carboxyalkylé peut notamment être choisi parmi des produits de la gamme GLUCIDEX[®] comme les produits GLUCIDEX[®] 6 à 12, hydrogénés carboxyalkylés ou parmi les produits hydrogénés de la gamme POLYSORB[®] commercialisée par la Société Demanderesse, tels

que les POLYSORB[®] 70/12/12 ou POLYSORB[®] 350, carboxyalkylés.

Selon une autre variante du nouveau produit carboxyalkylé selon l'invention, ce dernier consiste en un dérivé de polysaccharide carboxyalkylé, en particulier carboxyméthylé, éventuellement hydrogéné, comportant pour 100 g de produit sec, un nombre d'environ 0,005 à environ 1,8, de préférence d'environ 0,05 à environ 1,8, et notamment d'environ 0,10 à environ 1,0, de groupements carboxyalkylés, en particulier carboxyméthylés, ceux-ci pouvant, comme décrit ci-après au niveau des exemples, être exprimés en nombre d'équivalents COONa fixés.

En suite de quoi, l'on dispose désormais de nouveaux produits industriels, lesquels présentent de bonnes caractéristiques physiques et, en outre, de larges possibilités d'application industrielle, en particulier dans les secteurs de la détergence, des liants hydrauliques, de la fonderie et autres domaines tels que, par exemple, ceux des adhésifs, des peintures et du textile.

L'invention pourra être encore mieux comprise à l'aide des exemples qui suivent et qui font état de certains modes particulièrement avantageux de réalisation et d'applications industrielles, des nouveaux produits carboxyalkylés selon l'invention.

EXEMPLE 1 : FABRICATION ET CARACTERISTIQUES DE DERIVES DE POLYSACCHARIDES, HYDROGENES OU NON, CARBOXYALKYLES SELON L'INVENTION

Dans un réacteur thermostaté muni d'un agitateur et d'un système réfrigérant, on introduit ou on prépare une solution (généralement à 70 % de matière sèche (M.S.) ou à 50 % de M.S. pour les produits de la gamme GLUCIDEX[®]), de chacun des dérivés de polysaccharides, hydrogénés ou non, décrits au niveau du tableau 1 ci-dessous.

On agite et on chauffe le réacteur jusqu'à 60°C environ. On introduit de la soude à 50 % et on maintient le milieu à 60°C pendant environ 1/2 heure.

Le taux de soude à 50 % introduit correspond à 110 %

(exprimé en moles/moles) de l'agent de carboxyalkylation devant être mis en oeuvre ultérieurement, en l'occurrence le monochloracétate de sodium (ci-après dénommé "NAMCL").

5 On introduit ensuite lentement le NAMCL, par exemple en 1,5 ou 2 heures, au moyen d'un distributeur de poudre associé au réacteur.

10 On suit la réaction par dosage de la soude résiduelle. Lorsque le pourcentage de soude résiduelle est inférieur ou égal à 10 %, on arrête la réaction par neutralisation par un acide tel que l'acide sulfurique.

15 Dans le cas présent, on a fait varier le taux d'incorporation du NAMCL, y compris pour un même dérivé de polysaccharide hydrogéné de départ, par exemple le POLYSORB® 70/12/12 commercialisé par la Société Demanderesse.

20 Le tableau 1 ci-dessous donne, pour chaque essai, la référence de l'essai, la nature du produit de départ, le nombre de moles de NAMCL mis en oeuvre pour 100 g de produit sec de départ, ainsi que certains éléments tels que le rendement de fixation en NAMCL (exprimé en %) et le taux de fixation exprimé en équivalent COONA pour 100 g sec de produit obtenu (dérivé de polysaccharide, hydrogéné ou non, carboxyalkylé), ainsi que la viscosité dynamique à 10 % de M.S. et à 20°C du produit obtenu, exprimée en centipoises.

TABLEAU 1

Référence de l'essai	Produit, hydrogéné ou non, avant carboxyalkylation	Moles de NAMCL introduites pour 100 g de produit sec	Rendement de fixation en NAMCL (%)	Taux de fixation équivalent COO Na fixé pour 100 g de produit sec	Viscosité dynamique (centipoises)
1	POLYSORB 870/12/12	0,15	92,0	0,11	---
2	IDEM	0,30	91,8	0,19	1,46
3	IDEM	0,45	89,6	0,23	---
4	IDEM	0,60	83,6	0,26	---
5	GLUCIDEX® 2 hydrogénée	0,31	90,7	0,18	---
6	GLUCIDEX® 6 hydrogénée	0,31	91,3	0,18	3,07
7	GLUCIDEX® 12 hydrogénée	0,31	91,6	0,18	2,14
8	GLUCIDEX® 2 non hydrogénée	0,31	81,8	0,16	---
9	IDEM 8 dialysée	0,31	81,8	0,16	---
10	fécule hydrolysée après carboxyalkylation	0,185	83,0	0,13	19,80

15 Il convient de préciser que les hydrolysats d'amidon GLUCIDEX® 2, 6 et 12 hydrogénés l'ont été dans les conditions suivantes :

- catalyseur : Nickel de Raney à 5 % sec/sec,
- température d'environ 130°C,
- 20 - pression d'environ 50 bars,
- solution à 20-30 % de MS selon le cas.

La carboxyméthylation des maltodextrines GLUCIDEX® 2, 6 et 12 préalablement hydrogénées a été effectuée, après, notamment, des étapes de décantation, 25 filtration (élimination du catalyseur) et reconcentration à 50 % de M.S. des produits hydrogénés ainsi obtenus.

Il convient de préciser que la fécule (non hydrogénée) carboxyméthylée hydrolysée selon l'invention ici décrite a été carboxyméthylée par mise en oeuvre de 0,18 30 mole de NAMCL pour 100 g de produit brut puis hydrolysée par voie enzymatique, le produit obtenu, soluble dans l'eau, contenant uniquement 0,08 % en poids de sucres réducteurs et

présentant une M.S. de 95,5 %.

Par ailleurs, le produit GLUCIDEX[®] 2 carboxyméthylé (non hydrogéné) selon l'invention ici décrit a également été envisagé après une étape de dialyse, le produit obtenu

5 (produit 9) présentant une M.S. de 93,1 %.

La viscosité dynamique des produits obtenus est mesurée conformément au mode d'emploi des viscosimètres selon UBBELOHDE (norme ISO 3105). Le viscosimètre employé pour ces mesures utilise un tube capillaire de type N° I ou

10 N° II mis en place dans un thermostat SCHOTT GERATE permettant de maintenir constante la température de mesure, en l'occurrence à 20°C dans le cas présent. On obtient dans un premier temps, toujours conformément audit mode d'emploi, la viscosité cinématique (à 20°C donc) de produits envisagés

15 à une M.S. de 10 %. Cette viscosité cinématique, exprimée en centistocks ou mm²/s est ensuite convertie en viscosité dynamique, exprimée en centipoises ou millipascals/s en multipliant la viscosité cinématique par la masse volumique du produit testé (à 10 % M.S. donc). En suite de quoi, la

20 viscosité dynamique dont il est question au sens de la présente invention correspond à celle mesurée à 20°C pour un produit à 10 % de M.S. et ce, sur un viscosimètre UBBELOHDE de tube capillaire N° I ou N° II (produits type GLUCIDEX[®] 2).

25 EXEMPLE 2 : FABRICATION ET CARACTERISTIQUES DE PRODUITS CARBOXYALKYLES OU NON, NON CONFORMES A L'INVENTION

Le tableau 2 ci-dessous donne, pour chaque essai, la nature et certaines caractéristiques du produit testé non

30 conforme à l'invention, celui-ci pouvant ou non, être carboxyalkylé, hydrogéné ou oxydé. Dans le cas de produits oxydés, puis éventuellement carboxyalkylés, l'étape d'oxydation peut être menée, notamment :

- soit en présence d'excès d'agent alcalin tel que

35 la potasse (KOH) selon les enseignements du brevet FR 70.18091,

- soit de façon sélective et non dégradante, en présence d'un catalyseur tel que du palladium sur support charbon (Pd/C) selon les enseignements du brevet européen EP 232 202 dont la Société Demanderesse est titulaire.

5 En regard des caractéristiques de la présente invention, les produits "témoins" ici testés peuvent être, entres autres :

- non hydrogénés avant carboxyalkylation éventuelle,
 - hydrogénés avant carboxyalkylation mais être non
- 10 issus de dérivés de polysaccharides au sens de l'invention, et notamment être issus de mono- ou disaccharides purifiés (cas du sorbitol carboxyméthylé décrit ci-après).

TABLEAU 2

Référence de l'essai	Produit étudié	Moles de NAMCL éventuellement introduites pour 100 g sec	Rendement éventuel de fixation en NAMCL (%)	Taux de fixation éventuel	Viscosité dynamique (centipoises)
5	T 1	POLYSORB® 70/12/12	---	---	1,35
	T 2	GLUCIDEX® 2	---	---	7,43
	T 3	GLUCIDEX® 2 Hydrogénée	---	---	6,50
	T 4	GLUCIDEX® 6	---	---	2,81
	T 5	GLUCIDEX® 6 hydrogénée	---	---	2,82
10	T 6	GLUCIDEX® 6 carboxyméthylée	0,31	40,9	2,38
	T 7	GLUCIDEX® 12	---	---	2,12
	T 8	GLUCIDEX® 12 hydrogénée	---	---	2,09
	T 9	GLUCIDEX® 12 carboxyméthylée	0,31	18,2	1,82
	T 10	sirop de glucose 37 DE	---	---	0,20
15	T 11	IDEM T10 + oxydé Pd/C	---	---	1,52
	T 12	IDEM T10 + oxydé KOH	---	---	1,30
	T 13	IDEM T11 + carboxyméthylé	0,23	84,9	1,50
	T 14	IDEM T12 + carboxyméthylé	0,51	65,6	1,31
	T 15	sorbitol	---	---	1,35
20	T 16	sorbitol carboxyméthylé	0,16	91,8	1,36

COMMENTAIRES

Les résultats du tableau 1 montrent globalement que par mise en oeuvre du procédé de carboxyalkylation selon l'invention, on obtient de hauts rendements de fixation en agent de carboxyalkylation, dans le cas présent en NAMCL, lesdits rendements pouvant notamment être, pour le moins, égaux à 80 %, voire atteindre ou dépasser les 90 %.

En outre, le procédé selon l'invention est applicable à l'obtention d'une large gamme de dérivés de polysaccharides carboxyalkylés tels que par exemple un hydrolysats d'amidon de type GLUCIDEX[®] 2 (non ultérieurement hydrogéné) carboxyalkylé, une fécule (non ultérieurement hydrogénée), laquelle est faiblement hydrolysée après carboxyalkylation, un hydrolysats d'amidon d'un DE voisin de 37 (produit de base du produit hydrogéné POLYSORB[®] 70/12/12) carboxyalkylé et des hydrolysats d'amidons tels que les GLUCIDEX[®] 2, 6 et 12 hydrogénés et carboxyalkylés.

La comparaison des résultats obtenus respectivement au niveau des tableaux 1 et 2 montre, entre autres, que si, en règle générale, l'hydrogénation proprement dite ne modifie, et notamment n'abaisse pas significativement la viscosité de dérivés de polysaccharides (cf par exemple comparaison respectivement des "couples" de produits T10/T1, T4/T5, T7/T8), en revanche la carboxyalkylation proprement dite modifie généralement, et notamment abaisse significativement, cette viscosité (cf par exemple comparaison respectivement des "couples" de produits T10/T12, T4/T6, T7/T9).

Or, de façon surprenant et inattendue, on remarque que la combinaison d'une étape (préalable) d'hydrogénation et d'une étape de carboxyalkylation ne modifie pas, et notamment n'abaisse pas, significativement, la viscosité des dérivés de polysaccharides de départ, lesquels voient donc leurs propriétés intrinsèques maintenues (cf par exemple comparaison respectivement des "couples" de produits T1/2, T4/6, T7/7). Par ailleurs, la mesure de la viscosité dynamique d'hydrolysats d'amidons encore plus faiblement hydrolysés que le GLUCIDEX[®] 2, non hydrogénés et carboxyalkylés a montré que de tels dérivés de polysaccharides carboxyalkylés pouvaient atteindre des viscosités dynamiques de l'ordre de 20 centipoises environ, pour le moins de 12 centipoises.

En outre, la comparaison des résultats obtenus

respectivement au niveau des tableaux 1 et 2 montre, entre autres, que la mise en oeuvre, conformément à l'invention, d'une étape d'hydrogénation préalablement à l'étape de carboxyalkylation augmente les rendements de fixation en agent de carboxyalkylation au niveau du produit final obtenu (cf par exemple comparaison respectivement des "couples" de produits T8/5, T6/6, T9/7).

Cette augmentation en rendement de fixation tout à fait surprenante semble, a priori, d'autant plus élevée que le DE du dérivé de polysaccharide de départ (avant donc hydrogénation) est élevé.

Les résultats du tableau 2 confirment, entre autres :

- que l'oxydation d'un dérivé de polysaccharide en excès d'agent alcalin (KOH - cf produit T12 par exemple) dégrade ledit dérivé (cf produit T10 par exemple) dont, entre autres, la viscosité dynamique à 10 % de M.S. et à 20°C est significativement abaissée (de 1,52 à 1,30 centipoises) et le spectre glucidique modifié,

- que l'oxydation catalytique d'un dérivé de polysaccharide conformément aux enseignements du brevet EP 232 202 (cf produit T11 par exemple) ne dégrade pas ledit dérivé de polysaccharide (cf produit T10 par exemple) dont, entre autres, la viscosité, mais également le spectre glucidique, sont globalement maintenus.

EXEMPLE 3 : UTILISATION DE PRODUITS CARBOXYALKYLES SELON L'INVENTION DANS LE DOMAINE DE LA DETERGENCE

Dans le cadre du présent exemple on a comparé les performances détersives, sur coton et sur polyester-coton du produit référencé 1 selon l'invention (cf tableau 1 ci-avant) avec un produit témoin tel que le produit oxydé Pd/C carboxyméthylé référencé T13 (cf tableau 2 ci-avant).

Ces deux produits présentent sensiblement le même taux de fixation en groupements COONa apportés de par la carboxyméthylation, à savoir respectivement 0,12 (produit 1) et 0,13 (produit T13) d'équivalents COONa pour 100 g de

produit sec.

Il convient de noter qu'en outre, le produit T13, non hydrogéné, contient un certain nombre de groupements carboxyliques, et donc d'équivalents COONa supplémentaires, fixés lors de son oxydation préalable. En fait, le produit T13 contient, en tout, un nombre d'équivalents COONa fixés de l'ordre de 0,27 pour 100 grammes de produit sec, soit plus du double que le produit 1 selon l'invention.

Les essais comparatifs ici envisagés consistent en des essais de lavage effectués à l'aide d'une machine à laver de marque BOSCH TOP 1020 TURBO SYSTEM.

Les essais sont réalisés à 60°C ; on prévoit une montée en température de 21 minutes puis un palier à 60°C de 50 minutes. Le cycle complet dure 100 minutes.

Le volume d'eau de lavage est de 11 litres.

Deux lessives sont effectuées pour chacun desdits produits.

La dureté de l'eau est d'environ 30°TH.

La charge de lavage est composée de 1,7 kg de pièces de tissu blanc, un ensemble de "tissus salis" de natures différentes et qui comportent des salissures prédéterminées et prédéposées sur ces tissus.

Dans la pratique, ces tissus "présalis" qui sont épinglés sur la charge de lavage, sont les suivants :

- 2 bandes de tissu polyester/coton (65/35) gris de marque KREFELD (réf. WFK 20C), sali par un mélange d'huile animale et de noir de carbone,

- 2 bandes de coton de marque EMPA 103 constituées de 8 morceaux cousus entre eux, à savoir :

- un morceau de coton blanc (de type EMPA 221),
- un morceau de coton gris (de type EMPA 101 sali par un mélange d'huile végétale et de noir de carbone),
- un morceau de coton sali par du sang (de type EMPA 111),
- un morceau de coton sali par du cacao (de type EMPA 112),

- un morceau de coton sali par une tache "mixte" de lait, sang, noir de carbone (de type EMPA 116),
- un morceau de coton écru (de type EMPA 222),
- un morceau de coton sali par du vin (de type EMPA 114),
- un morceau de coton sali par du noir au soufre,
- 2 bandes de tissu polyester/coton (65/35) imprégnées de thé de marque KREFELD (réf. WFK 20G),
- 2 bandes de tissu polyester/coton (65/35) imprégnées de cacao de marque KREFELD (réf. WFK 20F),
- 2 bandes de tissu polyester/coton (65/35) blanc de marque EMPA (réf. EMPA 213).

La dose de produit de lavage est de 8 grammes par litre d'eau.

- 15 Pour apprécier la qualité du lavage, on a d'une part mesuré l'élimination de la salissure et des taches et, d'autre part déterminé l'effet des lavages sur le degré de blancheur.

- 20 Pour apprécier l'élimination de la salissure et des taches, on a procédé par photométrie (mesures de la quantité de lumière réfléchie par le tissu) ; on peut ainsi calculer les pourcentages d'enlèvement de la salissure. On utilise un dispositif de mesure de la réflexion de la lumière, commercialisé sous la marque ACS 1400 SPECTRO.

- 25 L'élimination de la salissure est exprimée par la formule :

30
$$\text{Elimination en \%} = \frac{C - B}{A - B} \times 100 \quad (1)$$

dans laquelle :

A représente la réflectance de l'échantillon blanc témoin,

- 35 B représente la réflectance de l'échantillon sali témoin,

C représente la réflectance de l'échantillon sali après essai.

Les réflectances sont déterminées à l'aide de la

composante trichromatique bleue.

Le nombre de mesures effectuées par tissu est de 4, soit 4 mesures (c'est-à-dire en quatre endroits différents sur un même morceau de tissu) x 2 lavages x 2 bandes de tissu = 16 mesures par salissure, par formulation.

Concernant le degré de blancheur, on mesure l'effet du lavage sur deux coupons de coton blanc non sali EMPA 221 et sur deux coupons de polyester/coton blanc non sali EMPA 213, qui sont incorporés au bain de lavage. Sur chaque coupon, on effectue 4 mesures, ce qui donne donc 16 mesures par formulation étudiée.

Si l'on désigne

- par Rbo, la composante trichromatique bleue obtenue avant le lavage,
- par Rb, la composante trichromatique bleue obtenue après le lavage,

le degré de blancheur peut être évalué par la formule :

$$BL = Rb - Rbo.$$

Dans ces essais, on a étudié l'efficacité des produits testés successivement sur des salissures à base d'huile et de noir de carbone, puis sur les taches protéiniques et les taches oxydables et enfin on a déterminé le "degré de blanc" conféré par lesdits produits aux tissus traités. On a, en fin de compte, établi une moyenne d'élimination selon le type de tissu (coton, polyester/coton).

Le produit carboxyalkylé selon l'invention (produit 1) et le produit témoin T13 ont été incorporés à raison de 10 % en poids (sec/sec) dans une composition détergente dont la formule générale apparaît au niveau du tableau 3 ci-dessous.

TABLEAU 3

	Constituants	Marque de fabrique ou formule	Société productrice	% en poids
	Antimousse	UKANIL 2136	ICI	0,2
	Dodécylbenzène sulfonate		FLUKA	6
5	Alcool gras éthoxylé	KC 7/L		2,5
	Alcool cétoستéarylque éthoxylé	EMPILAN KM 11	MARCHON	2,5
	Sulfate de Na	Na_2SO_4	PANREAC	27
	Métasilicate de Na	$\text{SiO}_2\text{Na}_2\text{O}$ anhydre	PROLABO	5,2
	Carbonate de Na	Na_2CO_3	PANREAC	5
10	Perborate de Na	$\text{Na BO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	FLUKA	18
	Tétraacétyléthylène diamine		LEVER	2
	Carboxyméthyl cellulose	BLANOSE 7M65	AQUALON	1
	Zéolithe A	$\text{Na}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ $\times \text{H}_2\text{O}$ (x=4 à 5)	MONTEDISON	20
15	Enzyme	ESPERASE	NOVO	0,6
	Eau			qsp 100

Les résultats obtenus montrent globalement que le produit carboxyalkylé selon l'invention (produit 1) présente une efficacité supérieure au produit témoin T13, lequel n'est pas hydrogéné mais au contraire oxydé et contient, comme précisé ci-avant, significativement plus de fonctions carboxyliques que le produit selon l'invention. Cette efficacité supérieure se manifeste aussi bien sur coton que sur le polyester/coton.

Sur coton, on obtient une moyenne globale d'élimination (tous types de salissures confondus) de 41,3 % avec le produit (hydrogéné) carboxyalkylé selon l'invention et uniquement de 37,9 % avec le produit (oxydé) carboxyalkylé non conforme à l'invention, la différence étant véritablement significative.

Sur polyester/coton, les moyennes globales d'élimination sont respectivement de 57,9 % (produit selon l'invention) et 57,4 % (produit hors invention) et sont donc

pratiquement identiques.

La Société Demanderesse a notamment remarqué que le produit carboxyalkylé selon l'invention donnait des performances significativement supérieures en ce qui
5 concerne l'élimination des "salissures" :

- de type cacao et de thé sur polyester/coton,
- de type noir de carbone, sang, vin rouge ou tache "mixte" sur coton.

10 Globalement, les autres performances (y compris degré de blanc) enregistrées pour le produit carboxyalkylé selon l'invention sont au moins aussi bonnes que, en tous cas non significativement inférieures à, celles obtenues avec le produit témoin.

De telles performances améliorées obtenues avec le
15 produit hydrogéné carboxyalkylé selon l'invention par rapport au produit oxydé carboxyalkylé ici envisagé en tant que témoin laissent supposer que le produit selon l'invention présente notamment une meilleure efficacité que ledit témoin en ce qui concerne, globalement, l'élimination
20 des taches protéiniques (sang, cacao, tache "mixte") et/ou des taches oxydables (thé, vin rouge).

Cette meilleure efficacité d'élimination des taches de nature oxydable est corroborée par les résultats obtenus sur les échantillons de coton écru non sali, échantillons
25 pour lesquels le produit selon l'invention donne un pourcentage d'élimination presque double de celui obtenu avec le produit témoin.

EXEMPLE 4 : UTILISATION DE PRODUITS CARBOXYALKYLES SELON L'INVENTION DANS LE DOMAINE DE LA DETERGENCE

30 Dans le cadre du présent exemple, on évalue le degré de blancheur (évaluation : cf EXEMPLE 3 ci-avant) de compositions détergentes (composition de base : cf tableau 3) dans lesquelles sont incorporés chacun des produits carboxyalkylés, conformes ou non à l'invention, listés au
35 niveau du tableau 4 ci-après.

Il convient d'insister sur le fait que, dans le cas

présent, chacun desdits produits carboxyalkylés est mis en oeuvre à un taux tel qu'il apporte, en total, autant d'équivalents COONa que le produit T11 non conforme à l'invention consistant en un sirop de glucose 37 DE oxydé Pd/C apportant, au total, 0,20 équivalent de COONa pour 100 g de produit sec sans chlorure, ledit produit T20 étant incorporé à raison de 10% en sec/sec à ladite composition de base.

En outre, des polyacrylates de type SOKALAN CP5 sont également testés au niveau du degré de blancheur mais ce, à un taux d'incorporation de 4 % en sec/sec et, en outre, dans une formulation modifiée par rapport à celle décrite dans le tableau 3, à savoir contenant 25 % et non pas 20 % de zéolithes, et 27 % au lieu de 28 % de sulfate de sodium.

Dans le cas du présent exemple, on utilise du coton blanc non azuré de la marque EMPA 221 et du polyester/coton non azuré de la marque EMPA 213 pour déterminer si une composition de lavage donnée, contenant un additif carboxyalkylé selon l'invention (produits 5 à 8) ou un additif non conforme à l'invention (produits T11, T16, et polyacrylates), est apte à conserver, faire augmenter ou diminuer le degré de blancheur initial du tissu.

Le tableau 4 ci-après reprend, pour chaque additif étudié et pour chaque tissu envisagé (coton EMPA 221 et polyester/coton EMPA 213), le degré de blancheur BL obtenu, en faisant, comme indiqué au niveau de l'EXEMPLE 3, la soustraction entre la réflectance (mesurée à 460 nm) enregistrée après lavage (Rb) et celle enregistrée avant lavage (Rbo). Dans le cas présent, le lavage en question consiste en 10 lavages cumulés à 60°C dans une eau à 30°TH et mettant en oeuvre 8 grammes de détergent par litre.

TABLEAU 4

Référence du produit	Degré de blancheur (BL) sur coton EMPA 211	Degré de blancheur (BL) sur polyester/coton EMPA 213
Polyacrylates	2,22	1,27
T 16	1,40	1,39
T 11	2,13	1,51
5	2,18	2,18
6	2,43	2,33
7	2,56	2,62
8	3,33	2,16

Il ressort du tableau 4 que, pour le critère étudié, les dérivés de polysaccharides, hydrogénés ou non, carboxyméthylés conformes à l'invention sont particulièrement performants. Ils permettent non seulement d'obtenir, après lavage, un degré de blancheur supérieur à celui que le tissu avait avant lavage mais encore d'améliorer, globalement, ce degré de blancheur en regard de produits carboxyalkylés non conformes à l'invention, en particulier d'un sorbitol carboxyméthylé (produit T16), mais également d'additifs communément employés tels que les polyacrylates. On peut noter, en particulier, les remarquables performances obtenues, notamment sur coton, par la mise en oeuvre d'un dérivé de polysaccharide de DE inférieur à 5 tel que le GLUCIDEX[®] 2, non hydrogéné et carboxyméthylé (produit 8 selon l'invention), lequel se révèle significativement plus efficace que les produits témoins testés, y compris le sorbitol carboxyméthylé.

EXEMPLE 5 : ETUDE DU COMPORTEMENT AU STOCKAGE DE PRODUITS CARBOXYALKYLES SELON L'INVENTION

Dans le cadre du présent exemple on a comparé spécifiquement, en fonction des conditions de stockage (température, taux d'humidité relative), le comportement de poudres de produits, hydrogénés ou non, carboxyalkylés selon l'invention.

Les poudres de produits carboxyalkylés selon l'invention correspondent respectivement à :

- 5 - une maltodextrine GLUCIDEX[®] 2 hydrogénée carboxyméthylée présentant une matière sèche initiale de 91,6 % environ et carboxyméthylée à un taux 0,31 mole de NAMCL pour 100 grammes de produit sec hydrogéné (produit 5'),
- 10 - une maltodextrine GLUCIDEX[®] 6 hydrogénée carboxyméthylée présentant une matière sèche de 94,7 % environ et carboxyméthylée à un taux de 0,31 mole de NAMCL pour 100 grammes de produit sec hydrogéné (produit 6'),
- 15 - une maltodextrine GLUCIDEX[®] 12 hydrogénée carboxyméthylée présentant une matière sèche de 94,5 % environ et carboxyméthylée à un taux 0,31 mole de NAMCL pour 100 grammes de produit sec hydrogéné (produit 7'),
- une maltodextrine GLUCIDEX[®] 2 non hydrogénée carboxyméthylée à un taux de 0,31 mole de NAMCL pour 100 grammes de produit sec (produit 8 - cf tableau 1),
- 20 - une maltodextrine GLUCIDEX[®] 2 non hydrogénée dialysée correspondant au produit 9 du tableau 1,
- la fécule carboxyméthylée hydrolysée, non hydrogénée correspondant au produit 10 du tableau 1.

Les poudres de produits carboxyalkylés "témoins" correspondent respectivement à :

- 25 - une maltodextrine GLUCIDEX[®] 6 carboxyméthylée d'une matière sèche d'environ 96,1 % et carboxyméthylée à un taux de 0,31 mole de NAMCL pour 100 grammes de produit sec (produit T6'),
- 30 - une maltodextrine GLUCIDEX[®] 12 carboxyméthylée d'une matière sèche de 97,8 % environ et carboxyméthylée à un taux de 0,31 mole de NAMCL pour 100 grammes de produit sec (produit T9').

En outre, une poudre de GLUCIDEX[®] 12 non carboxyalkylée et non hydrogénée (produit T7 du tableau 2) est également testée en tant que poudre "témoin".

Les tableaux 5 et 6 donnent, pour chacun des

produits carboxyalkylés 5' à 7', 8 et 10 (selon l'invention) et des produits T6', T9' et T7 (hors invention), les caractéristiques suivantes mesurées en fonction de la température (T) et de l'humidité relative (HR) du milieu de

5 stockage et ce, après 3 jours de stockage :

- le pourcentage de reprise en eau (tableau 6),
- l'aspect du produit (tableau 7).

En ce qui concerne ce dernier paramètre les échantillons de poudre sont notés de la façon suivante :

- 10 - 0 : poudre fluide
- 1 : léger mottage
- 2 : mottage
- 3 : mottage important
- 4 : mottage compact
- 15 - 5 : croute dure
- 6 : bloc dur
- 7 : bloc collant
- 8 : colle
- 9 : sirop visqueux, et
- 20 - 10 : sirop fluide.

TABLEAU 5
POURCENTAGE DE REPRISE EN EAU EN FONCTION DE
L'HUMIDITE RELATIVE
(TAUX EN %) ET DE LA TEMPERATURE (T EN °C)

5

10

15

Référence du produit	Pourcentage de reprise en eau				
	T : 20 °C			T : 30°C	T : 40°C
	HR : 44 %	HR : 66 %	HR : 80 %	HR : 80 %	HR : 80 %
5'	5,3	8,3	13,6	22,0	21,0
6'	4,4	9,6	13,9	19,8	25,0
7'	3,4	8,1	13,1	22,5	23,3
8	4,1	9,4	14,4	15,4	20,0
9	6,8	---	12,0	12,1	13,6
10	5,9	---	16,1	19,0	20,6
T 6'	7,2	11,3	17,7	20,1	24,0
T 9'	7,0	12,4	18,0	27,0	27,3
T 7	4,3	---	14,4	13,0	11,6

TABLEAU 6
ASPECT DES PRODUITS STOCKES SOUS FORME POUDRE EN FONCTION
DE L'HUMIDITE RELATIVE (HR EN %)
ET DE LA TEMPERATURE (T EN °C)

5

10

15

Référence du produit	Pourcentage de reprise en eau				
	T : 20 °C			T : 30°C	T : 40°C
	HR : 44 %	HR : 66 %	HR : 80 %	HR : 80 %	HR : 80 %
5'	0	0	2	6	6
6'	0	1	4	7	8
7'	0	1	7	8	8
8	0	1	3	7	7
9	0	---	1	2	2
10	1	---	1	3	3
T 6'	5	7	7	9	9
T 9'	6	7	8	10	10
T 7	0	---	1	6	6

20 Les résultats des tableaux 5 et 6 confirment
l'observation communément faite selon laquelle la
carboxyalkylation de dérivés de polysaccharides, de manière
générale, joue négativement sur les performances au stockage
desdits dérivés lorsque ceux-ci sont spécifiquement destinés
à être stockés sous forme de poudres, ce qui n'englobe, en
25 fait, qu'une partie limitée des domaines d'applications des
produits carboxyalkylés obtenus.

30 En tout état de cause, ces résultats montrent, pour
le moins, que les dérivés de polysaccharides de DE au moins
égal à 5 environ, hydrogénés et carboxyalkylés selon
l'invention présentent, s'ils doivent être stockés sous
forme de poudres en tant que telles (non adjuvantées, par
exemple, d'aucun produit anti-mottant) des performances
améliorées en regard des mêmes dérivés de polysaccharides
carboxyalkylés n'ayant subi aucune étape préalable

d'hydrogénation (comparaison des "couples" de produits 6'/T6' et T7'/T9').

5 Les résultats des tableaux 5 et 6 montrent également que l'on peut, globalement, valablement utiliser sous forme poudre des dérivés de polysaccharides de DE inférieur à 5 environ carboxyalkylés selon l'invention, lesquels peuvent d'ailleurs éventuellement être hydrogénés (cf produit 5' par exemple).

10 De tels produits carboxyalkylés selon l'invention peuvent notamment consister en les produits 8, 5' et 9 issus d'un dérivé de polysaccharide, en l'occurrence la maltodextrine GLUCIDEX[®] 2, présentant généralement un DE au plus égal à 3 environ. A ce titre, le produit 9 (GLUCIDEX[®] 2 carboxyméthylé dialysé) présente, notamment à des
15 températures de stockage de 30 et 40°C, un aspect très significativement amélioré par rapport à un produit tel que le produit "témoin" T7, lequel n'a pourtant subi aucune étape de carboxyalkylation, étape de carboxyakylation dont on a rappelé ci-avant le rôle négatif quant aux performances
20 au stockage des produits obtenus.

Les résultats des tableaux 5 et 6 montrent également l'intérêt d'un produit selon l'invention tel que le produit 10, obtenu par carboxyalkylation puis hydrolyse, dans des conditions très "douces" (mais néanmoins suffisantes pour
25 que le produit résultant ne soit pas essentiellement granulaire), d'un polysaccharide tel qu'un amidon (en l'occurrence une féculé de pomme de terre). En particulier, le produit 10, lequel n'est ni hydrogéné ni dialysé, présente également, notamment à des températures de stockage
30 de 30 et 40°C, un aspect très significativement amélioré par rapport au produit "témoin" T7 non carboxyalkylé.

D'autre part, des tests visant à étudier, dans les mêmes conditions que celles précisées ci-avant (stockage pendant 3 jours à différentes températures et humidités
35 relatives), l'aspect d'un produit carboxyalkylé "témoin" tel que le sorbitol carboxyméthylé T16, ont confirmé qu'un tel

produit n'était absolument pas apte à être stocké sous forme poudre.

- A titre indicatif, le sorbitol carboxyméthylé T16 a, en ce qui concerne son aspect, donné les résultats suivants, en fonction des conditions de stockage rappelées ci-après :
- température de 20°C et HR de 44 % : aspect de colle (notation 8),
 - température de 20°C et HR de 66 % : aspect de sirop visqueux (notation 9),
 - température de 20°C et HR de 80 % : aspect de sirop fluide (notation 10),
 - température de 30°C et HR de 80 % : aspect de sirop fluide (notation 10),
 - température de 40°C et HR de 80 % : aspect de sirop fluide (notation 10).

EXEMPLE 6 : UTILISATION DE PRODUITS CARBOXYALKYLES SELON L'INVENTION DANS LE DOMAINE DE LA FONDERIE

La Société Demanderesse a trouvé que des dérivés de polysaccharides hydrogénés carboxyalkylés selon l'invention pouvaient être avantageusement utilisés en tant qu'agents débouissants pour noyaux de fonderie en technique "Silicate-CO₂" et notamment se révéler, en certaines circonstances, plus efficaces que le produit BOROSORB® 353 à 54 % de M.S. classiquement utilisé dans cette application.

Une série d'essais a montré que la carboxyméthylation d'hydrolysats d'amidon hydrogénés tels que les POLYSORB® 350, POLYSORB® 80/33 ou POLYSORB® 80/55, permettait d'obtenir des agents débouissants présentant, par rapport au produit "témoin" BOROSORB® 353, tout ou partie des avantages ci-après :

- aptitudes au débouissage et/ou stockabilité des noyaux au moins identiques à celles obtenues avec le BOROSORB® 353,
- diminution, plus ou moins importante, du volume gazeux dégagé lors de la coulée, d'où diminution des défauts de surface des pièces obtenues,

- diminution de la quantité de borax pouvant être mise en oeuvre, et

- amélioration des résistances mécaniques, notamment pour des temps de gazage de courtes durées.

5 Ce dernier aspect a, entre autres, également été vérifié par la Société Demanderesse sur le produit carboxyalkylé selon l'invention résultant de l'essai 4 décrit au tableau 1 (POLYSORB® 70/12/12 carboxyméthylé particulier), lequel a permis d'accroître fortement la
10 résistance des éprouvettes obtenues tout en démontrant une excellente synergie d'application avec le borax.

EXEMPLE 7 : UTILISATION DE PRODUITS CARBOXYALKYLES SELON
L'INVENTION DANS LE DOMAINE DES LIANTS
HYDRAULIQUES

15 La Société Demanderesse a trouvé que des dérivés de polysaccharides hydrogénés carboxyalkylés selon l'invention pouvaient être avantageusement utilisés en tant qu'agents retardateurs de prise et en tant qu'agents augmentant la vitesse de durcissement de liants hydrauliques tels que des
20 mortiers et ce, tout en conférant auxdits mortiers d'excellentes performances en termes de résistance mécanique, que ce soit au "jeune âge" (à 17 heures) ou après 7 ou 28 jours.

25 Un dérivé de polysaccharide hydrogéné carboxyalkylé selon l'invention tel qu'un POLYSORB® 350 carboxyméthylé présentant, par exemple, 0,16 équivalents de COONa pour 100 grammes de produit sans NaCl, permet, en outre, en regard du même dérivé de polysaccharide hydrogéné (POLYSORB® 350) mais non carboxyalkylé (produit "témoin")
30 d'obtenir, lorsqu'il est, par exemple, introduit, à raison de 50% en poids au sein d'un adjuvant contenant en outre 3 % de triéthanolamine à 85 % , 46,6 % d'eau et 0,4 % d'un tensioactif (ledit adjuvant étant incorporé à raison de 0,3 litres pour 100 kilogrammes de ciment), d'obtenir des
35 performances significativement améliorées en termes de :

- diminution du temps de prise (1H45 au lieu de 2H30

pour le produit "témoin"),

- d'augmentation de la résistance mécanique au jeune âge (81,9 bars au lieu de 49,2 bars).

5 Dans ce cas de figure (produit conforme à l'invention ou produit "témoin" incorporé au ciment par l'intermédiaire d'un adjuvant tel que sus-décrit), on n'observe pas de différences significatives dans les résistances mécaniques mesurées à 7 et 28 jours entre le produit selon l'invention et le produit "témoin".

10 Par contre, dans le cas où le produit selon l'invention et le produit "témoin" sont incorporés seuls, à savoir non par le biais d'un quelconque adjuvant tel que sus-décrit, on observe que le produit selon l'invention permet, en sus, d'obtenir des performances significativement
15 améliorées en termes d'augmentation de la résistance à 28 jours (595,2 bars au lieu de 548,2 bars pour le produit "témoin").

REVENDICATIONS

1. Procédé de modification d'un dérivé de
5 polysaccharide, caractérisé par le fait que l'on soumet à
une étape de carboxyalkylation un dérivé de polysaccharide
présentant :
- soit un DE (dextrose équivalent) inférieur à
environ 5, de préférence au plus égal à environ 3,
 - 10 - soit un DE au moins égal à environ 5, le dérivé de
polysaccharide ayant alors été hydrogéné avant l'étape de
carboxyalkylation.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par
le fait que l'étape de carboxyalkylation est menée de façon
15 à remplacer tout ou partie des groupements hydroxyliques O-H
du dérivé de polysaccharide par des groupements de type O-
(CH₂)_n-COOH, de type O-(CH₂)_n-COOX, de type O-CH-COOH-
(CH₂)_m-COOH ou de type O-CH-COOH-(CH₂)_m-COOX dans lesquels :
- n est égal ou supérieur à zéro, de préférence
20 compris entre 1 et 4 inclus et tout préférentiellement égal
à 1 ou 2,
 - m est supérieur à zéro et notamment égal à 1, et
 - X est un cation, de préférence monovalent, choisi
notamment dans le groupe comprenant le sodium, le potassium
25 et le lithium, en particulier le sodium et le potassium, le
sodium étant préféré.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2,
caractérisé par le fait que l'étape de carboxyalkylation est
une réaction de carboxyméthylation, carboxyéthylation ou
30 cyanoéthylation, de préférence une réaction de
carboxyméthylation au moyen d'acide monochloracétique ou de
l'un de ses sels, en particulier de monochloracétate de
sodium, le nombre de mole(s) d'agent de carboxyalkylation,
exprimé par rapport à 100 g sec du dérivé de polysaccharide,
35 se situant environ 0,005 et environ 3,0, de préférence entre
environ 0,05 et environ 2,3 et encore plus

préférentiellement entre environ 0,1 et 1,0.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le dérivé de polysaccharide est notamment choisi dans le groupe comprenant :

- 5 - les hydrolysats d'amidons présentant un DE d'environ 0,05 à environ 90, de préférence d'environ 0,05 à environ 60,
- les saccharides du genre trisaccharides, oligosaccharides et saccharides de poids moléculaires
- 10 supérieurs, ces derniers pouvant notamment consister en des polymères du maltose comprenant de six à dix unités de maltose, lesdits saccharides pouvant être purifiés, totalement ou non, à partir des hydrolysats d'amidons susmentionnés,
- 15 - les polydextroses et hydrolysats de polydextroses,
- l'inuline et les hydrolysats d'inuline,
- les hydrolysats de celluloses et d'hémicelluloses,
- les hydrolysats de polyxylanes,
- les dextrans,
- 20 - les hydrolysats de cyclodextrines et de cyclodextrines polymérisées,
- les mélanges quelconques d'au moins deux quelconques desdits dérivés de polysaccharides.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que le dérivé de polysaccharide :

- 25 - soit présente un DE d'environ 0,005 à environ 3,
- soit présente un DE d'environ 5 à environ 40, notamment d'environ 5 à environ 25, et a été hydrogéné avant carboxyalkylation.

6. Procédé de modification d'un polysaccharide en vue d'obtenir un dérivé de polysaccharide carboxyalkylé, caractérisé par le fait que l'on soumet ledit polysaccharide, de préférence un amidon, à une étape de carboxyalkylation puis à une étape ultérieure d'hydrolyse,

35 en particulier par voie acide et/ou enzymatique, et ce de telle manière que le produit résultant ne se présente pas

sous forme essentiellement granulaire.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que le dérivé de polysaccharide est un hydrolysât d'amidon qui :

5 - soit présente une teneur globale en glucose + maltose inférieure à environ 30 %, de préférence inférieure à environ 10 % et encore plus préférentiellement inférieure à environ 4 % en poids, exprimée en sec/sec,

10 - soit présente une teneur en glucose inférieure à environ 15 %, de préférence inférieure à environ 4 % et encore plus préférentiellement inférieure à environ 2 % en poids, exprimée en sec/sec.

8. Dérivé de polysaccharide carboxyalkylé, en particulier carboxyméthylé, éventuellement hydrogéné, 15 caractérisé par le fait qu'il présente une viscosité dynamique à 10 % de M.S. (Matière Sèche) et à 20°C d'environ 3 à environ 30 centipoises, de préférence d'environ 5 à environ 25 centipoises.

9. Dérivé de polysaccharide carboxyalkylé, en 20 particulier carboxyméthylé, caractérisé par le fait qu'il est hydrogéné avant carboxyalkylation et qu'il présente une viscosité dynamique à 10 % de M.S. et à 20°C au plus égale à environ 12, de préférence comprise entre environ 1 et environ 8, et encore plus préférentiellement comprise entre 25 environ 1,30 et environ 7,80 centipoises.

10. Dérivé de polysaccharide carboxyalkylé, en particulier carboxyméthylé, éventuellement hydrogéné, selon l'une des revendications 8 ou 9 ou obtenu selon l'une des 30 revendications 1 à 7, caractérisé par le fait qu'il comporte, pour 100 g de produit sec, un nombre de groupements carboxyalkylés, exprimés en nombre d'équivalents COONa fixés, d'environ 0,005 à environ 1,8, de préférence d'environ 0,05 à environ 1,8, et plus préférentiellement encore d'environ 0,10 à environ 1,0.

35 11. Utilisation d'un dérivé de polysaccharide carboxyalkylé, éventuellement hydrogéné, selon l'une des

40

revendications 8 ou 9 ou obtenu selon l'une des revendications 1 à 7 dans les domaines de la détergence, des liants hydrauliques et de la fonderie.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 94/00882

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08B37/00 C08B31/12 C11D3/37 B22C1/00 C04B24/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08B C11D B22C C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Week 7726, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 77-45788Y & JP,A,52 059 605 (KAO SOAP KK) 17 May 1977 see abstract ----	1-5,11
A	DE,A,869 030 (SICHEL-WERKE A.G.) 8 July 1949 see page 2, line 78 - line 83; claims ----- -/--	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search.

25 October 1994

Date of mailing of the international search report

-8. 11.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-3040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mazet, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 94/00882

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Week 7730, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 77-52899Y & JP,A,52 069 990 (KAO SOAP KK) 10 June 1977 see abstract ---	1-5,8.
A	FR,A,2 184 454 (ROQUETTE FRERES) 28 December 1973 see example 2 ---	1
A	US,A,3 652 542 (E. T. HJERMSTAD ET AL.) 28 March 1972 cited in the application see claim 1; examples 1,5 ---	6,7
A	FR,A,2 156 077 (DIAMALT AG.) 25 May 1973 cited in the application see claims ---	1,8,11
A	US,A,3 639 389 (G. A. HULL) 1 February 1972 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 94/00882

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-869030		NONE	
FR-A-2184454	28-12-73	BE-A- 799678 CA-A- 975359 CH-A- 572492 DE-A, B, C 2324470 GB-A- 1436382 NL-A- 7306736 SE-B- 416474 US-A- 3890300	19-11-73 30-09-75 13-02-76 06-12-73 19-05-76 20-11-73 05-01-81 17-06-75
US-A-3652542	28-03-72	DE-A- 2165897 FR-A- 2166499 NL-A- 7118095 US-A- 3767604	05-07-73 17-08-73 03-07-73 23-10-73
FR-A-2156077	25-05-73	BE-A- 789685 DE-A- 2149737 DE-A- 2244554 JP-A- 48061509 NL-A- 7213484	01-02-73 19-04-73 21-03-74 29-08-73 09-04-73
US-A-3639389	01-02-72	NONE	